

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-168076
(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H01L 21/304
H01L 21/3065
H01L 21/316

(21)Application number : 2000-292884 (71)Applicant : TOSHIBA CORP
(22)Date of filing : 28.09.2000 (72)Inventor : NAKASAKI YASUSHI

(30)Priority

Priority number : 11276260 Priority date : 29.09.1999 Priority country : JP

(54) METHOD FOR TREATING SURFACE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for treating surface with a low environmental load.

SOLUTION: The method for treating surface comprises steps for generating a cluster of first and second molecules bonded through intermolecular force in gas phase, bringing the first molecules in the cluster into a state of higher reactivity utilizing at least a part of energy generates through growth of the cluster, and treating the surface of an object in gas phase using a cluster containing first molecules brought into a state of higher reactivity.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P) (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-168076
(P2001-168076A)
(43) 公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	ターコ-ド (参考)
H 01 L 21/304	H 01 L 21/304	6 4 5 Z
21/306 S	21/316	B
21/316	21/302	A
		N
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 22 頁)		

(21) 出願番号	特開2000-282884 (P2000-282884)	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝
(22) 出願日	平成12年9月26日 (2000.9.26)	(72) 発明者	神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 中崎 晴
(31) 優先権主張番号	特開平11-276280		神奈川県横浜市磯子区新杉田町8番地 株 式会社東芝機械事業所内
(32) 優先日	平成11年9月29日 (1999.9.29)	(70) 代理人	100081732 弁理士 大胡 典夫 (外 2 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 発明の名称 表面処理方法

(57) 【要約】
【課題】 環境負荷が小さな表面処理方法を提供すること。
【解決手段】 本発明の表面処理方法は、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じたエネルギーの少なくとも一部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスタを気相で生成し、前記クラスタの生成に伴って生じた内部エネルギーの少なくとも一部を利用して前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とし、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて被処理体の表面を気相で処理する工程を具備することを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】 前記第1の分子と前記第2の分子とは異なることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項3】 前記第2の分子は、前記クラスタに含まれる前記第1の分子を反応性のより高い状態とするための触媒として作用することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項4】 前記第1の分子は過酸化水素分子であり、前記第2の分子は水分子であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項5】 前記反応性のより高い状態とされた第1の分子はオキシケイオクタンを含むことを特徴とする請求項4記載の表面処理方法。

【請求項6】 前記第1の分子と前記第2の分子とを前記被処理体の表面近傍でそれらのモル比が略1:3となるように供給することを特徴とする請求項4記載の表面処理方法。

【請求項7】 前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタに電磁波を照射することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項8】 前記第1の分子及び前記第2の分子を、前記第1の分子を含むガス及び前記第2の分子を含むガス或いは前記第1の分子と前記第2の分子とを含む混合ガスとして前記被処理体の表面に供給し、前記第1の分子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つにマイクロ波を印加することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項9】 前記第1の分子を含むガス、前記第2の分子を含むガス、前記混合ガスの少なくとも1つは、極動自由度が60以下の分子からなるガスで希釈されたことを特徴とする請求項8記載の表面処理方法。

【請求項10】 前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記反応性のより高い状態とされた第1の分子を含むクラスタを用いて前記被処理体の表面或いは前記被処理体の表面に付着した汚染物を酸化することを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項11】 前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の表面への成膜工程、及び前記被処理体表面のエッチング工程からなる群より選ばれる少なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【請求項12】 前記被処理体は半導体基板であり、前記被処理体の表面を気相で処理する工程は、前記被処理体の表面を洗浄する工程、前記被処理体の表面へのシリコン酸化膜形成工程、前記被処理体の表面への金属酸化膜形成工程、前記被処理体の表面への化学気相成長工程、前記被処理体の表面への物理的気相成長工程、前記被処理体表面の熱処理工程、及び前記被処理体表面のドライエッチング工程からなる群より選ばれる少なくとも1種の工程であることを特徴とする請求項1記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】
【発明が属する技術分野】 本発明は、表面処理方法に係り、特に環境への負荷の少ない表面処理方法に関する。

【0002】
【従来の技術】 近年、地球規模での環境問題 (E. S. H: Environment, Safety & Health) がクローズアップされている。なお、ここでいう環境問題は、比較的ローカルであり且つ地球の浄化能力内にある公害等の問題とは本質的に異なり、地球規模での対策を必要とするものである。

【0003】 半導体産業においては環境問題は重要な課題であり、現在、PFC (パーフルオロカーボン) ガス排出削減が最重要課題として取り組まれている。しかしながら、半導体産業において環境問題に関して解決すべき課題はそれだけではなく、酸及び有機溶剤の削減やそれらの再利用並びに電力消費量の削減も極めて重要である。

【0004】 従来から、半導体デバイスの製造プロセスにおいて、半導体ウエハの各種汚染の洗浄は、ウエハを硫酸/過酸化水素混合溶液、塩酸/過酸化水素混合溶液、及びアンモニア/過酸化水素混合溶液のような酸性液、或いはアルカリ性の薬液中に浸漬して加熱や超音波振動を印加するという方法などにより行われている。例えば、ウエハ表面に付着した金属汚染物の除去は、硫酸等を用いて金属を酸化 (イオン化) し、溶液から溶出させて溶媒 (水) イオンとして安定化させることにより行われる。

【0005】 しかしながら、このような洗浄処理に伴って生ずる廃液を無害化処理する場合、スラッジ等の廃物の発生、また、上述した洗浄処理に伴って生ずる廃液の量は膨大であり、しかもその処理には多大な電力と水を必要とする。そのため、硫酸等を用いた洗浄は、極めて環境負荷が大いといえる。

【0006】 このような理由から、ウエハの洗浄に使用する薬液の溶媒は水であることが望まれており、さらには、酸やアルカリ薬液の代わりに純水や過酸化水素水のようにHやO以外の元素を含まない薬液を使用することが望まれている。すなわち、金属汚染物の除去に關して

るクラスタのエネルギー状態とをほぼ等しくすることができる。この見かけ上の反応障壁低下は、過酸化水素や水の持つ誘電的性質から生じる局所電場の効果に由来するものではなく、過酸化水素分子と水分子との分子間相互作用による、という点が重要である。したがって、種々の表面処理に有用なオキシウォータは、制御された気相反応系で初めて効率的に生成することができる。

【0032】1分子の過酸化水素と3分子の水とからなるクラスタが形成されるように反応を制御するには、処理槽へのガス導入時ではなく、被処理体表面で過酸化水素と水とのモル比がほぼ1:3となるように制御すればよい。この場合、過酸化水素と水のモル比は1:2.5から1:3.5の範囲であれば問題ない。より好ましくは、1:2.75から1:3.25の範囲である。

【0033】この場合、それらのモノマーからオキシウォータと3分子の水とからなるクラスタを生成する反応の吸熱量をほぼゼロとすることができる。

【0034】ところで、一般に、分子間表面が微細な状態では、オキシウォータの寿命はそれ程長いものではない。そのため、オキシウォータの生成は被処理体近傍で行うことが好ましい。また、オキシウォータ生成反応に関する見かけ上の反応障壁の低下は、解離熱を基準とするものである。そのため、過酸化水素と水とのクラスタの生成により生じたエネルギーがオキシウォータの生成に利用され得ない場合一すなわち、上記エネルギーがクラスタ同士の間衝突により振動や回転状態の励起で交わられる場合、見かけ上の反応障壁を低下させる効果を得ることが困難となる。したがって、クラスタの衝突緩和を抑制し且つ被処理体表面近傍で酸化種を生成することが重要である。

【0035】不所望な衝突緩和を防止するには、例えば、液相及び気相のバルク中で過酸化水素と水とを反応させるのではなく、それらを被処理体表面にそれぞれ別々に供給すればよい。この場合、被処理体表面近傍での酸化種生成も容易に行うことができる。

【0036】添加ガスを用いる場合も同様であり、衝突緩和すなわち衝突による添加ガスの振動励起を抑制するためには、振動自由度の出来るだけ小さな添加ガスである事が重要である。典型的には振動自由度が6以下の分子からなるガスが望ましい。

【0037】また、過酸化水素と水との混合ガスとして被処理体表面に供給することもできる。例えば、液相に比べて密度が3倍以上小さな気相バルク中で過酸化水素と水とのクラスタを生成し、そのクラスタを、衝突緩和を抑制しつつ被処理体表面に供給してもよい。なお、過酸化水素と水とを混合ガスとして被処理体表面に供給する場合、全ガス圧は1気圧以下であることが好ましい。

【0038】過酸化水素及び水のクラスタ化を抑制する

ため及び所望のサイズのクラスタを得るためには、マイクロ波照射が有効である。過酸化水素及び水にマイクロ波を照射した場合、それら分子が回転励起されるため、所望のサイズのクラスタ(所望の数で分子で構成されたクラスタ)を選択的に得ることができる。

【0039】例えば、周波数が3.4GHz以上のマイクロ波を照射することにより構成分子数が3分子以下のH₂Oクラスタを選択的に供給することができ、周波数が3.2GHz以上のマイクロ波を照射することが好ましく、周波数が3.4GHz以上のマイクロ波を照射することが好ましい。

【0040】上述した本発明の方法は、酸化種を用いた様々な表面処理に適用することができる。例えば、半導体装置の製造プロセスにおいては、半導体基板の洗浄処理に利用することができる。また、シリコン酸化膜や金属酸化膜のような酸化種の形成、それらの形成後の熱処理、及びドライエッチング工程のように酸化種を必要とするドライ工程にも利用することもできる。さらに、本発明の方法は、半導体装置の製造プロセスだけでなく、他の物品の製造プロセスにも適用することができる。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明についてより詳細に説明する。なお、以下の説明は、第1の分子及び第2の分子として過酸化水素分子及び水分子を用いた場合について行われるが、他の化学物質を用いた場合についても同様である。

【0042】純水は温度の上昇に伴い、酸性化するのと同時に電気抵抗率や粘性率の減少を生ずる。これは、解離度の増大や水のクラスタ構造の変化によりもたらされるものである。この純水の物性の変化は、電気分解や、マイクロ波、磁場、及び超音波の印加等、熱以外の励起方法でも生ずるが、その機構は必ずしも明らかになっていない。以下に、純水及び過酸化水素を含む系における効率的な酸化種生成方法(特にマイクロ波照射による)を量子化学的手法で理論的に調べた結果を説明する。

【0043】まず、マイクロ波を照射することにより、所望の数の分子からなるH₂Oクラスタ及びH₂O₂クラスタを選択的に供給可能であるかについて調べた。すなわち、H₂Oクラスタ及びH₂O₂クラスタの回転定数を求めて、マイクロ波励起により所望のサイズのクラスタを選択するための共振条件を調べた。その結果を下記表1及び表2にそれぞれ示す。

【表1】

表1: (H₂O)_n クラスタの回転定数(GHz)

n	structure	B _x	B _y	B _z
n=1	—	796.05	433.51	280.67
n=2	linear ^{a)}	214.32	6.388	6.387
n=3	ring ^{a)}	6.842	6.770	3.466
n=4	ring ^{a)}	3.587	3.587	1.824
n=5	ring ^{a)}	2.030	2.019	1.033
n=6	cage ^{b)}	2.241	1.151	1.103
	prism ^{b)}	1.697	1.417	1.358
n=8	ring ^{a)}	1.241	1.241	0.632
	box ^{b)}	0.809	0.809	0.853

MP 2/aug-cc-pVDZ レベル

a) 解析的エネルギー法による構造最適化
b) 数値的エネルギー法による構造最適化

表2: (H₂O)_n クラスタの回転定数(GHz)

n	structure	B _x	B _y	B _z
n=1	—	296.37	25.86	25.06
n=2	linear ^{a)}	13.56	3.263	3.275

MP 2/aug-cc-pVDZ レベル

a) 解析的エネルギー法による構造最適化

(反応ポテンシャル面: potential energy surface: PES) を、主としてpost Hartree-Fock 計算に最適化された基底関数aug-cc-pVDZを用いて、単一配置Hartree-Fockを参照配置とするMøller-Plesset 2次摂動法(MP2)及び精度汎関数法(Density Functional Theory)で計算した。

【0047】なお、以下、特に断らない限り、エネルギー値はMP2/aug-cc-pVDZレベルの値である。また、以下に示すエネルギー値は、内部エネルギー("electronic energy: E_{elec}")のみを比較することにより得られたものであり、solvation energy: E_{solv}, kinetic energy: E_{vib}, zero-point energy: ZPE, 振動/回転/並進エネルギー: E_{vib}/E_{rot}/E_{trans}, エントロピー項Sは含めていない(E₀=E_{elec}+ZPE, E=E₀+E_{vib}+E_{rot}+E_{trans}, H=E+RT, G=H-TS, Rは気体定数, Tは絶対温度である)。

【0048】H₂O₂からオキシウォータを生成する反応に1分子のH₂Oが関与する系の計算結果は、J. Am. Chem. Soc., vol. 113, (1991) 6001等の文献に記載されているのと同様であった。2分子のH₂Oが関与する系についても、2分子のH₂Oがそれぞれ独立にH₂O₂に相互作用する場合は、上記文献に記載されるのと同様であった。しかしながら、H₂Oが水素結合によりオリゴマーを形成し、これを考えると、H₂OダイマーがH₂O₂分子に接近する

【表2】

なお、クラスタサイズが大きくなるほど回転モーメントが大きくなり、したがって回転定数が小さくなることは容易に想像できる。したがって、H₂Oクラスタについては8分子からなるクラスタまでを計算した。

【0044】H₂Oクラスタは種々の安定構造をとり得るが、上記1から明らかに、回転定数はクラスタのサイズの減少とともに増大する傾向にある。例えば、4分子以下のクラスタを識別するには、約3.4GHz以上のマイクロ波を照射すればよいことが分かる。H₂O₂クラスタに関しては2分子からなるクラスタまでしか計算していないが、モノマー自体がO-O結合を有しているためH₂Oよりも回転モーメントが大きいので、H₂Oクラスタに比べて回転定数が非常に小さいことが分かる。例えば、表2に示すように、2分子以下のクラスタを識別するには、約3.2GHz以上のマイクロ波を照射すればよいことが分かる。

【0045】次に、過酸化水素の種々の分解過程について調べた。なお、ここでは、液相バルクの系による"溶媒効果"は考慮せずに、1分子のH₂O₂と0~3分子のH₂Oとが真空中で形成する孤立クラスタの構造と生成エネルギーとの関係調べた。溶媒効果はのちほど比較する。具体的な計算方法を以下に示す。

【0046】下記反応式:

H₂O₂ + n H₂O → H₂O · n H₂O (n = 0 ~ 3) の整

数

H₂O₂ → 2 HO

に示す化学反応の全ての反応経路わたるエネルギー変化

場合のH₂O分子内水素移動を考慮する必要がある。また、同様に、3分子のH₂Oが関与する系についても、H₂Oオリゴマーが形成されることを考慮する必要がある。これらについては、上記文献には開示されていないので、ここで検討を行う。

【0049】まず、1～3分子のH₂Oが関与する場合のPESについて概説する。1分子のH₂Oが関与する場合、分子内水素移動によりオキシウオータを生成する過程(1, 2-hydrogen shift)の障壁よりも、H₂O分子とH₂O₂分子との間の分子間水素移動を伴ってオキシウオータを生成する過程の障壁の方が10 kcal/mol以上低いことが分かっている。後者の過程(concerted 1, 4-hydrogen shift)は1分子のH₂O₂だけでは起こり得ず、H₂O分子の触媒作用を示すものである。2分子のH₂Oが関与する場合も同様に分子内水素移動過程に比べて分子間水素移動過程において、障壁が10 kcal/mol以上低いことが分かっている。

【0050】また、特に注目すべきことに、2分子のH₂O

表 3

触媒の数 H ₂ O	H ₂ O add.	Estab after TS(1,2)	Estab after TS(1,4)
n=0	—	57.14	7.45
n=1	7.93	49.29	11.74
n=2 2-mono.	16.02	48.56	19.39
n=2 1-di.	18.21	45.32	13.04
n=2 1-di.	18.59	45.58	12.78
n=2 1-di.	18.59	46.39	12.86
n=3 di. & mono.	21.16	46.16	21.10
n=3 di. & mono.	21.57	45.94	20.78
n=3 di. & mono.	26.71	46.10	20.90
n=3 di. & mono.	—	—	—

図1には、1分子のH₂OからH₂O₂を気相で生成する反応に0～3分子のH₂Oが関与する場合について、計算レベルをMP2/ aug-cc-pVDZとして得られた反応ポテンシャル面が示されている。図2に示すように、H₂Oが関与しない場合(図1)においては孤立H₂O₂で示される)には、H₂O₂分子中の一方のH原子が2個のO原子間を移動する遷移状態を経てH₂O₂を生成する。この遷移状態はH₂O₂に近い状態であり、反応障壁は5.7, 14 kcal/molである。なお、H₂OからO原子が解離する反応の反応ポテンシャル面を計算したところ、解離を促進するために、一重項-三重項間の交差が起こる条件が達成されるのであれば、0.4 eV以上のエネルギーの電磁波を照射すればよく、通常のスピントランジションでは1 eV以上のエネルギーの電磁波を照射すればよいことが分かった。

【0053】1分子のH₂Oが関与する場合(図1)においては1 H₂Oで示される)には、図3に示すように、

2 OがそれぞれモノマーとしてH₂O₂分子に吸着する1つの経路とが考えられる。図4に示すように、2分子のH₂OがそれぞれモノマーとしてH₂O₂分子に吸着する場合(図1)においては2 H₂O₂で示される)、分子内水素移動過程である1, 2-hydrogen shiftの障壁は48.56 kcal/molであり、分子間水素移動過程である1, 4-hydrogen shiftの障壁は31.51 kcal/molであった。前者は1分子のH₂Oが関与する場合と同一であるが、後者はそれに比べて6 kcal/molも減少している。

【0055】一方、例えば図5に示されるように2分子のH₂Oがダイマーを形成してH₂O₂分子に吸着する3つの経路に関しては、いずれも一方のH₂OのHと、そしてもう一方のH₂Oがプロトン供与体としてH₂O₂のOと水素結合を形成する構造をとる。障壁は(分子内水素移動、分子間水素移動)の順に各々、path 1 (45.32, 33.13), path 2 (45.58, 33.64), path 3 (46.39, 34.69) kcal/molであった。

【0056】以上から、2分子のH₂Oが関与する系においては、それらがダイマーを形成してH₂O₂に吸着する場合、モノマーとして吸着する場合に比べて、2つのH₂O分子間の水素結合分だけ吸着状態が安定化するが、それ以上に1, 2-hydrogen shift遷移状態が安定化するので、分子内水素移動過程の障壁は4 kcal/mol程度減少することが分かる。この減少は、ダイマーを形成することにより正に分離したH₂O₂分子のH原子と、分子内水素移動過程により負に分離したH₂O₂分子のO原子との間の相互作用が強まることとすなわち、H₂O₂分子の内部近みに要するエネルギーが減少することにより緩和される(LUMO, HOMO, 2nd HOMOのシフト) ことによる。

【0057】一方、2分子のH₂Oが関与する系において、分子間1, 4-hydrogen shift過程の障壁は、H₂Oがダイマーとして吸着する経路では、2つのモノマーとして吸着する経路に比べて2 kcal/mol程度増加している。これは、1, 4-hydrogen shift遷移状態はモノマー経路に比べてダイマー経路の方が低く安定であるが、H₂Oが吸着した状態はそれ以上にダイマー経路において安定であるためである。なお、1, 4-hydrogen shift遷移状態においても、ダイマーを形成することにより正に分離したH₂O₂分子のH原子と、分子内水素移動過程により負に分離したH₂O₂分子のO原子とが強く相互作用していることは同じである。

【0058】上述した1分子のH₂Oが関与する系並びに2分子のH₂Oが関与する系に関して得られた結果において特に注目すべき点は、2分子のH₂Oが関与する

系では、モノマー経路であるかダイマー経路であるかに関わらず、1分子のH₂Oが関与する系に比べて、解離障壁からオキシウオータを生成する際の吸着熱が大幅に低減されることである。この傾向は、特に分子間水素移動経路においてより顕著である。以上の結果は、H₂O₂分子にH₂O分子が吸着する際に生じる吸着熱が吸収せずに内部エネルギーとして蓄積されるようなプロセスを、すなわち、気相処理(ドライ処理)では、この吸着熱を有効に上記吸着熱(外部仕事)に利用できることを示している。

【0059】3分子のH₂Oが関与する場合にも幾つかの反応経路が考えられるが、2分子のH₂Oダイマーが関与する系に第3のH₂O分子を付加する場合、第3のH₂O分子がH₂O₂分子にbifunctionalに水素結合を形成して吸着した際に、最も相互利用が強くなることは容易に想像できる。第1及び第2のH₂O分子がダイマー経路でH₂O₂分子と相互作用している場合、第3のH₂O分子は孤立にH₂O₂分子とbifunctionalに水素結合を形成することができる。すなわち、図6に示すように、H₂O₂分子の一方のHOO構造に第1及び第2のH₂O分子からなるダイマーが作用し、他方のHOO構造に第3のH₂O分子が作用する場合を考えるとよい。

【0060】一方、第1及び第2のH₂O分子がモノマー経路でH₂O₂分子と相互作用している場合、H₂O₂分子はそのプロトン供与体サイトを使い果たしているため、第3のH₂O分子が孤立にH₂O₂分子と相互作用する構造は不利である。そのため、第3のH₂O分子は第1及び第2のH₂O分子と相互作用せざるを得ない。すなわち、第1及び第2のH₂O分子のいずれかが第3のH₂O分子とダイマー構造を形成することとなり、上述したダイマー経路と最終的な吸着構造は等しくなる。

【0061】3分子のH₂Oが関与する場合のPESの特徴を以下に概観する。

【0062】(1) H₂O分子の吸着に伴う吸着熱は2分子のH₂Oが関与する系に比べてさらに8～10 kcal/mol増大する。

【0063】(2) H₂Oダイマーが吸着した後では、H₂O₂-H₂Oモノマー間の分子間水素移動に伴う障壁とH₂O₂-H₂Oダイマー間の分子間水素移動に伴う障壁の差は1 kcal/mol以下と極めて小さい。

【0064】(3) 3分子のH₂Oが関与する系では、吸着状態からの1, 4-hydrogen shift障壁は28 kcal/mol程度であるが、解離障壁を基準とした1, 4-hydrogen shift障壁は殆どゼロとなる。

【0065】すなわち、1分子のH₂O₂と3分子のH₂Oとからなるクラスターが形成されるように反応条件を制御すれば、酸化物であるオキシウオータを効率的に生成することができる。

【0066】次に、上述した検討により得られた結果が、気相反応において特徴的であること、並びに単純なウェット条件下の反応に比べて反応ポテンシャルに關して有利であることを示すために、H₂Oが関与しない反応系及び1分子のH₂Oが関与する反応系について、均一誘電率（比誘電率ε_r=78.3の水）中での反応経路を自己無極性反応法（SCRPF法：Self-Consistent Reaction Field法）を用いて調べた。まず、以下に、その計算方法について説明する。

【0067】標準状態の水は、水分子間の水素結合と双極子相互作用により、およそ10〜50個の水分子が協同運動をして、比誘電率ε_r=78.3を示す環境を形成している。この環境は、勿論、巨大クラスターモデルを用いられ再現することができる。また、溶媒効果モデルを用いて、化学的活性中心（反応点）の周囲の環境を、比誘電率ε_rを有する巨視的な媒質として平均的に取り込む方法も有効であり、この方法は有機溶媒環境にも適用可能である。ここでは、H₂O₂+nH₂O（n=0, 1）系を用い、溶媒効果の考慮の有無による反応ポテンシャルの変化を調べ、上記の気相反応系と比較した。

【0068】溶媒効果の考慮は、溶質分子を二様な誘電体中の空孔（キャビティ）内に配置する方法がそれぞれ異なる2種類の反作用場モデル（Reaction Field Model of Solvation）を用いることにより行つた。なお、これらのモデルの一方は最も簡単なモデルであり、所定のサイズを有する球形決定しておいた固定球状空孔の中に電気双極子モーメント

を持つ分子を配置するOnsagerモデル（Dipole Sphere Model）である。ここでは、球状空孔の半径a₀は0.001electrons/bohr³となる領域をMonte-Carlo法を用いて求め、それに溶媒分子の代表的なvan der Waals半径である0.5オングストロームを加えた値とした。

【0069】また、上記モデルの他方は、溶質分子の等電荷面（0.0004a.u.）を空孔に採用し、電荷密度に關して、溶媒エネルギーまでも含む全エネルギーの最小値と空孔形状を自己無極性法に決定するSCIPCM（Self-Consistent Isodensity Polarized Continuum Model）である。

【0070】計算レベルをBHAndHLYP/aug-cc-pVDZ/seg-cc-pVDZとして得られた結果について図7を参照しながら説明する。

【0071】図7は、H₂O₂からH₂O₂Oを被拘束生成する経路とエネルギーとの関係を示すグラフである。また、表4及び表5にエネルギー変化量を示す。なお、図8及び図9に、図7に示す各反応に伴うH₂O₂分子の構造変化を示しており、図8はH₂O分子が関与しない反応に伴うH₂O₂分子の構造変化を示し、図9は1分子のH₂Oが関与する反応に伴うH₂O₂分子の構造変化を示している。図8及び図9の各構造の周囲を囲む領域は、Onsager法では計算手法で述べた半径a₀の球状空孔、SCIPCM法では0.0004a.u.の等電荷面を示している。

【表4】

Levels of theory	activation energy (E _a ^{act})	stabilization energy after TS (E _a st)
gas = 1 (MP2)	57.144	7.454
gas = 1	56.179	12.037
Onsager = 78.3	55.019	17.692
SCIPCM = 78.3	54.284	19.805

H₂O₂ + nH₂O → H₂O₂O (n=0) 反応系の反応エネルギー (kcal/mol)
BHAndHLYP/aug-cc-pVDZ レベル

【表5】

表 5

Levels of theory	H ₂ O adsorption (E _a ^{ad})	activation energy (E _a ^{act})	stabilization energy after 1.2TS (E _a st)	activation energy after 1.4TS (E _a ^{act})	stabilization energy after 1.4TS (E _a st)
gas = 1 (MP2)	7.628	49.291	11.744	37.883	0.317
gas = 1	7.031	51.585	17.276	38.714	4.405
Onsager = 78.3	8.939	51.933	15.130	41.858	4.855
SCIPCM = 78.3	5.217	51.952	20.328	37.697	6.071

H₂O₂ + nH₂O → H₂O₂O (n=1) 反応系の反応エネルギー (kcal/mol)
BHAndHLYP/aug-cc-pVDZ レベル

geometryの変化から、反作用場（双極子場）の有無による2%程度以下であるが、分極の大きな構造（遷移状態、生成系）ほど変化は大きいことが分かった。

【0072】先ず、H₂Oの関与しないH₂O₂の自己分解反応についてみる。気相（ε_r=1）におけるH₂O₂の自己分解反応は、OHラジカルを生成する経路及びH₂OO（一O原子）を生成する経路共に、非常に障壁の高い吸熱反応であり、反応の進行には光解離や金属触媒等を必要とする。この傾向は反作用場を考慮しても変わらなかった。反応障壁はOnsager場で1kcal/mol、SCIPCM場で2kcal/mol程度しか低下しない。各原子上のMulliken電荷の絶対値は、気相-Onsager場-SCIPCM場の順に増大している。従つて分子としての電気双極子モーメントも増加しているが、始原系から遷移状態への変化はほぼ一定である。

【0073】このため、この誘起電気双極子モーメントの差に對する反作用場の差は小さくなってしまふ。最後に、始原系から遷移状態のPESはほぼ同じであるが、遷移状態から生成系（H₂O₂O）のPESはかなり異なり、安定化エネルギー（換算すれば逆反応の障壁）は約5〜8kcal/mol増加している。気相とSCIPCM法でのMulliken電荷の変化も、始原系や遷移状態のそれと比べて大きい。H₂O自体がもともと大きく分極しており、このために負電荷の過剰なO原子が強い酸性性を発現するのであるが、この大きな分極が反作用場によってさらに増大されている。

【0074】溶媒効果によつてH₂O₂O（生成系）の安定化が大きくなることは自己分解反応には好ましい。しかしながら、50kcal/molを越える順方向の反応障壁は低下することから、H₂O₂単体分子での自己分解反応に對する溶媒効果は期待できない。

【0075】そこで、次に、“気相”反応系で触媒効果が確認されたH₂O（1個）関与の場合の溶媒効果を見

てみる。

【0076】先ず、H₂OとH₂O₂との吸着構造においては、気相反応ではH₂Oがプロトン供与/受容のbifunctionalのH₂O₂と相互作用する構造が得られたのに対して、均一溶媒環境下では、H₂Oはプロトン受容体としてH₂O₂に吸着するという構造をとる。

【0077】遷移状態では、電気双極子モーメントがH₂O₂よりも2割程度大きなH₂Oの方が、ε_r=78.3の水の反作用場をより強く受ける。このため、分子内水素移動過程ではH₂O₂O原子とH₂OのH原子との間の水素結合形成が抑制される。これは、酸性性を発現すべきO原子の負への分極を促進する効果を弱めてしまふ。分子間水素移動過程においても、吸着状態から遷移状態への過程で、H₂O₂O原子はプロトン受容体としてH₂O₂からのH原子には有効に働くものの、H₂O₂へのOとH供与の促進効果は小さい。

【0078】このため、分子内/分子間水素移動のいずれも反作用場による反応障壁の変化はまわめて小さい。それよりもH₂O分子間互による障壁低下（4〜5kcal/mol）の方が圧倒的に大きい（室温付近での5kcal/molはボルツマン因子では500倍の差に相当）。

【0079】以上より、H₂O₂分子と複数H₂O分子の反応系における障壁低下は、誘起相互作用に基づく液相の特徴ではなく、むしろ気相反応系で明らかにしたようにH₂Oの極大的な反応により初めて実現されることを示唆している。

【0080】最後に、生成系の酸化価であるH₂O₂O構造はPES上で分極が最も大きくなるため、反作用場の効果が大きいことが期待される。より適切な反作用場であるSCIPCM場の結果はこれを用いて、分子内/分子間水素移動共に安定化エネルギーは僅かではあるが火きくなくしている。

【0081】一方、Onsager場では必ずしもそう

【0105】また、過酸化水素と水を含むガスの供給には、過酸化水素と水の共沸混合溶液からの蒸気を帯びキャリアガスで供給するラインと水蒸気のみを供給するラインからの供給ガスを用いて、過酸化水素と水とのモル比が半導体基板11の位置で1:3となるように調整してもよい。

【0106】以上のように構成された処理室3と隣接するロードロック室4とは、基板11の搬入時に自動的に開くゲートバルブ5で連結可能に設けられている。

【0107】ロードロック室4は気密構造を有しており、内部には基板11を搬送し、隣接した処理室3の載置台10上に基板11を載置する搬送手段17が設けられている。搬送手段17は、ロードロック室4の底部に磁気レールによりシールされ、回転・上下動・X軸またはY軸移動可能な駆動軸をもって外部に設けられた駆動手段18と連結されている。この駆動手段18の駆動力により、搬送手段17は、前進・後退・回転・上下の動きを行うように構成される。

【0108】ロードロック室4内へは、外部に設けられたガス供給手段19により不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアが、開閉バルブ20を介してロードロック室4内に設けられたフィルタ21により供給される。このフィルタ21は、ガスのシャワーへ構成されており、このフィルタ21は、ガスのシャワーと同様の細かなバネを多数開口したものや、さらに細かな微細体形成された多孔質体を用いることができる。

【0109】ロードロック室4の底部には、排気口22及びバルブ23を介して排気手段24、例えばターボポンプとロータリーポンプとが設けられている。この排気手段24により、ロードロック室4は、大気圧から所定の真空度、例えば数10hPa〜1×10⁻⁵hPaに真空排気される。

【0110】ロードロック室4の処理容器50は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。処理容器50の内壁は、その腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の析出を防止するために、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形成されるか、或いはSiO₂、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆されている。

【0111】以上のように構成されたロードロック室4と隣接する搬送手段7とは、ゲートバルブ6を介して連結可能に設けられており、搬送手段7には、搬送手段2が隣接可能に設けられている。

【0112】ロードロック室4の側壁に設けられ、開閉可能なゲートバルブ6には、処理容器2に設けられた扉8が接続可能な通路である接続手段7が設けられている。この接続手段7には、ロードロック室4内に設けられた搬送手段7が基板11を保持して搬送可能な空間が通路として設けられている。接続手段7は、気密に構成されており、処理容器2が、ゲートバルブ6と扉8との

開口により形成される処理容器2内とにまたがって形成される連通空間を外部から隔離し、気密なクリーン空間を形成するように構成されている。この接続手段7には、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアが供給されるように構成されており、接続手段7の非可動部分は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。接続手段7の内壁は、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形成されるか、或いはSiO₂、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆されている。

【0113】処理容器2は気密構造を有しており、内部には複数の基板11を収納可能なカセット25とこれを保持する保持手段26とが設けられている。処理容器2、カセット25及び保持手段26は、例えばAl-Mg合金等のアルミニウム合金のような金属材料により形成されている。また、それらの内壁或いは治具表面は、通常、研磨された後に酸化不動態膜がフッ化不動態膜が形成されるか、或いはSiO₂、SiC、或いはSiNのような他の材料で被覆され、その腐蝕や壁面からのガス放出や重金属の析出が防止されている。

【0114】処理容器2の側壁、例えば側壁面には、開閉可能で、閉じた状態で気密な構造を有する扉8が設けられている。処理容器2は、半導体処理装置1とは切り離して、内部の雰囲気とクリーン度とを保持して搬送可能な構造となっている。処理容器2内は、この容器2の搬送に際して、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアを先導させた常圧状態としてもよいし、これらガスによる減圧雰囲気としてもよい。

【0115】処理容器2の上端には、開口27を有する開閉バルブ28が配管により、処理容器2内のフィルタ29に接続されている。開閉バルブ28は、外部のガス供給手段、例えばガス供給手段19により、処理容器2内へ不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアを供給するときにのみ開けられる。処理容器2の下部には、排気口30を介してバルブ31が設けられ、このバルブ31には開口32が設けられている。バルブ31は、処理容器2の真空排気を行うときにのみ開けられる。この真空排気は、外部に独立して設けられた排気手段、例えば排気手段24が、開口32に接続されたときに行われるように構成されている。

【0116】この処理容器2の動作について説明する。複数の本処理装置1は、搬送手段2に処理容器2の扉8は閉じられ、気密な状態とされる。処理容器2の内側は所定の真空度まで真空引きされた後、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアを導入され、所定の真空度に維持される。

【0117】以上のように構成された基板11の搬送システムについてその動作を説明する。複数の基板11を収納したカセット25を内部に保持した処理容器2は、その扉8を開いた内部のクリーン度を、例えばクラス1

に保った状態で、自動搬送ロボットにより搬送されてきて、半導体処理装置1のロードロック室4に隣接して設けられた接続手段7に隣接して配置される。

【0118】ロードロック室4内の雰囲気は、排気手段24により真空排気された後、開閉バルブ23は閉じられ、次にガス供給手段19により、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアが所定の圧力に到達するまで、ロードロック室4内に供給される。ゲートバルブ6及び扉8が開閉し、ロードロック室4と処理容器2が連通し、内部が共通の不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気に置かれる。次に、ロードロック室4内の搬送手段17が移動し、処理容器2内のカセット25より基板11を取り出し、ロードロック室4内へ搬送する。

【0119】次に、ゲートバルブ6が開閉し、ロードロック室4内に所定の真空度、例えば1×10⁻³hPaへ真空排気される。次に、ゲートバルブ5が開閉し、搬送手段15の保持する基板11は、処理室3内の載置台10の上に移動される。

【0120】搬送手段17がロードロック室4内へ退避した後、ゲートバルブ5は閉閉し、処理室3内は所定の真空度まで真空排気される。次に、プロセスガスが処理室3内に供給されたり、加熱されたり、プラズマが生成される等して、基板11に対して所定のプロセスが実行される。

【0121】プロセスを終了した処理室3内は、真空排気し、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気に置かれた後、ゲートバルブ5を開閉して、基板11を搬送手段17によりロードロック室4内へ搬出する。

【0122】さらに、ゲートバルブ5を閉じて、ロードロック室4内を不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気に置換した後、ゲートバルブ6を開けて、搬送手段17により基板11は、処理容器2内に保持されたカセット25の所定のスロットに戻される。以上のように基板11の搬送システムは動作し、この動作を順次授業ごとにカセット25より取り出して繰り返すことで、カセット25内の全ての基板11についての処理を行う。

【0123】この一連の処理が終了すると、ゲートバルブ6は閉じられ、半導体処理装置1は気密な状態に戻され、処理容器2の扉8も閉じられて、処理容器2とは、気密な、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気が保たれる。

【0124】次に、処理を終了した複数の基板11を収納した処理容器2は、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気に維持されたまま、次の工程の半導体製造装置または半導体検査装置へと搬送されている。

【0125】以上のように動作され得る基板の搬送シ

ステムは、半導体基板への処理が行われているとき以外には、常時、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気に維持されていることにより、全工程を通じて基板を外部環境のこみ、埃、コンタミネーションから保護するのみならず、重金属汚染の遮蔽効果を行える。基板搬送が可能となる一連の処理を行うことができる。

【0126】図12に示す表面処理システムでは、ロードロック室4には1つの処理室3しか接続されていないが、半導体基板に複数の処理を逐次行うべく複数の処理室3をロードロック室4に接続したシステムであってもよい。さらに、処理容器2内の圧力は、処理に最適な設定を行うことができ、例えば、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気で減圧して予め接続するロードロック室4の圧力、例えば1×10⁻³hPaに一致させて搬送することも可能である。

【0127】逆に、不活性ガス、例えばN₂、Arまたはクリンエアの雰囲気を大気圧よりも陽圧に設定して、大気中の処理容器3内への混入を防止し、ロードロック室4との接続に先立ってこの処理容器2を減圧して、大気圧により近づけた後、ロードロック室4と連通することも可能である。

【0128】また、処理容器9へのプロセスガス供給は、シャワーヘッド12を用いたが、単独或いは複数のノズル形状の供給口を設けてもよい。この場合は、シャワーヘッド12に代わりマイクロ波を印加するための上部電極を設ける必要がある。

【0129】また、オキシコクターの制御を促進するために、エネルギー0.4eV以上の電磁波の照射機構を処理室3内に設けてもよい。

【0130】また、処理に用いる水は、軽水(H₂O)のみならず、重水(D₂O、HDO)であってもよい。特に、重水を用いた場合には、酸化膜の各種処理を施した後の電気的信頼性、例えば電気的ストレスに対する水素起因の界面反応生成の抑制等が向上する。

【0131】また、Al、Cu、Fe、或いはNi等の金属汚染のドライ洗浄処理を行う場合には、過酸化水素と水を含むガスだけでなく、さらに他のガスも使用することが好ましい。これは、金属微粒子の形成によって、金属と他のガス、例えばフッ化水素等との反応が高められることを利用するものである。

【0132】例えば、過酸化水素と水を含むガスとハログンを含有反応性ガスまたは金属とキレート化合物を形成するキレート剤とを、同時に或いは交互に或いは連動的に処理室3に供給・処理することにより、ハログン化合物、ハログン化合物、金属キレート化合物、及び金属微粒子キレート化合物等の比較的蒸気圧の高い金属化合物が形成されるため、金属汚染を除去することができ、ハログンを含む反応性ガスとしては、例えば、無水フッ化水素、無水塩化水素、無水臭化水素、無水硫化水素、F₂、Cl₂、Br₂、I₂、C1F₃、N

F₃、BF₃、BCl₃、BBF₃、BF₃・CF₃Cl、C₂F₃Br、及びCF₃I等を用いることができる。但し、オゾン層破壊防止の観点から、Clを含むガスの使用は可能な限り避けることが好ましい。

【0133】また、Cu等のように蒸気圧の高い金属化合物が形成されにくい場合には、固体希ガス、固体二酸化炭素、固体アルコール、或いは水等を照射すること、超音波振動を印加すること、または加熱することのよう物理的除去処理を行うことが好ましい。特に、上述した金属化合物の形成と物理的除去とを同時に、交互に、或いは連続的に1回以上繰り返して行うことにより、Cu等の金属汚染も除去することができる。なお、超音波振動を印加する場合には、インジウムアルコール等のように慣性状態での蒸気圧が十分に高く、基板11の乾燥が速やかに進行する有機溶媒の蒸気を処理室3に供給して処理するか、或いは処理室3を液体状態の溶媒に基板11を浸漬させることが可能な構造として、そこで処理することにより、超音波の伝播効率を高めることができる。

【0134】また、上述したように、過酸化水素への水の吸着により生じた吸着熱が気体分子同士の衝突により散逸するのを抑制するためには、処理室3内の全圧が低く且つ排気速度が速いこと、すなわち、処理室3内でのプロセスガスの滞留時間が短いことが第一に重要である。第2には、希釈供給に用いるガスの振動自由度3N-6 (Nはガス分子の構成原子数) が小さいこと、或いは希釈供給に用いるガスの分子量が大きいことも重要である。最も好ましいガスは振動自由度がゼロの重水素ガス(KrやXe)であるが、振動自由度が1の重水素ガス等の2原子分子も好ましい。インジウムアルコール等のアルコール類は基板11上での乾燥が十分に速いため、希釈供給に用いるガスとしても利用可能であるが、振動自由度は3.0である。インジウムアルコール二量体を含め振動自由度が6.0以下であれば利用可能である。

【0135】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0136】(実施例1) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の金属汚染をドライ洗浄処理した。

【0137】まず、p型(100)シリコン基板11をCuあるいはFeを含む溶液に浸出して、その表面を強制的に汚染させた。初期汚染濃度を気相分析法フ列ームレス原子吸光法で分析したところ、 $1.5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のCuと $5 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^2$ のFeが検出された。

【0138】この基板11を処理室3の設置台10上に設置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで交互に導入し15GHzのマイクロ波を印加して、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の金属汚染をドライ洗浄処理した。

を印加して常温で洗浄処理を施した。さらに、基板11の被処理面に対して固体二酸化炭素を照射する工程を1サイクル10秒で10サイクル施した。

【0139】その後、基板11を取り出し残留汚染濃度を測定したところ、 $7 \times 10^{9} \text{ atoms/cm}^2$ のCuと $9 \times 10^{9} \text{ atoms/cm}^2$ のFeが検出されるまでに汚染を除去することができた。

【0140】(実施例2) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面の有機汚染をドライ洗浄処理した。

【0141】まず、シリコン基板11にポリシリコン系ボジ型レジストを塗布した。この基板11を処理室3内の設置台10上に設置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で1から150サイクル行った。

【0142】その後、基板11を処理室3から取り出し、レジスト除去速度を測定した。レジスト除去速度は600nm/minであった。

【0143】次に、上述した処理を施したシリコン基板11にポリシリコン系ボジ型レジストを塗布した。この基板11を処理室3内の設置台10上に設置した後、処理室3に過酸化水素と水蒸気とをモル比が1:3となすように全圧6.65hPaで交互に導入し、常温で15GHzのマイクロ波を印加しながら低圧水銀ランプからの紫外線照射を行う洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で5サイクル行った。

【0144】その後、基板11を取り出し残留有機汚染を測定した。X線光電子分光法で測定したカーボン(C)残留汚染濃度は検出限界以下にまで除去することができた。

【0145】(実施例3) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面にドライ洗浄処理を施して、パーティクル除去を行った。

【0146】まず、シリコン基板11にポリシリコン微粒子を散布して、その表面を強汚染させた。この基板11を処理室3内の設置台10上に設置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で1から500サイクル行った。

【0147】その後、基板11を取り出し、0.1ミクロン径以上のパーティクル除去率を測定した。パーティクルを基板11に接着するグルーレイヤーとなる有機汚染が過酸化水素由来の酸化層で容易に酸化除去され且つ液相工程と異なるパーティクルの帯電が抑制されたため、10サイクル程度の処理で98%以上のパーティクル除去率を実現することができた。ポリシリコン微粒子

の代りにシリカ微粒子や窒化シリコン微粒子を散布した場合も、同様の条件で97%以上のパーティクル除去率を実現することができた。

【0148】(実施例4) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、半導体基板11の表面にシリコン酸化膜を形成した。

【0149】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の設置台10上に設置した。次に、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で500分間酸化処理を施した。

【0150】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、表面電位密度は $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピンスピン共振法で測定したところ、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 、非放射ホールセンタ非に検出限界以下であり、従来のドライ酸化膜や活性酸素を用いて形成した酸化膜と同等以上の特性が得られた。

【0151】(実施例5) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、所望前処理であるドライ洗浄処理とシリコン酸化膜形成処理との連続処理を行った。なお、このドライ洗浄処理は、基板11の表面の金属汚染、有機汚染、及びパーティクルを除去するものである。

【0152】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3の設置台10上に設置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、常温で15GHzのマイクロ波を印加しながら低圧水銀ランプからの紫外線照射を行う洗浄処理を施した。この洗浄処理工程は、1サイクル3秒で5サイクル行った。

【0153】次に、過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスと無水フッ化水素ガスを全圧6.65hPaで交互に導入し、15GHzのマイクロ波を印加して常温で洗浄処理を施し、さらに基板11に対してインジウムアルコールを照射した。この工程は、1サイクル10秒で10サイクル行った。

【0154】さらに、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で500分酸化処理を施した。

【0155】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、表面電位密度は $9 \times 10^{9} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $1 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピンスピン共振法で測定したところ、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 、非放射ホールセンタ非に検出限界以下であり、従来のドライ洗浄処理とシリコン酸化膜形成処理とを連続して行うことができた。

ホールセンタ非に検出限界以下であり、従来のドライ酸化膜あるいは活性酸素を用いて形成した酸化膜より優れ、且つシリコン酸化膜形成処理を単独で行った実施例4と同等以上の特性が得られた。なお、この連続処理は同一処理室で行ってもよい、或いは異なる処理室または他の処理装置へ被処理基板11を搬送して行ってもよい。

【0156】(実施例6) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、重水を用いたシリコン酸化膜形成処理を行った。

【0157】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の設置台10上に設置した後、処理室3に過酸化水素と重水(D₂O)とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で500分間酸化処理を施した。

【0158】その後、基板11を取り出し、形成されたシリコン酸化膜の特性を調べた。as grownの酸化膜については、重水素の含有濃度は $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 、屈折率は1.46、酸化膜厚は4nm、表面電位密度は $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ であり、5MV/cm印加時のリーク電流は $2 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$ 、欠陥密度は電子スピンスピン共振法で測定したところ、 $1 \times 10^{15} / \text{cm}^3$ 、非放射ホールセンタ非に検出限界以下であった。すなわち、軽水(H₂O)を用いた実施例4と同様の結果が得られた。

【0159】しかしながら、 $J_g = 0.01 \text{ A/cm}^2$ の電圧注入条件で 10 C/cm^2 までのF-Nストレス印加後の表面電位密度増加は、実施例4に対して6割程度にまで抑制された。また、F-Nストレス印加後の表面電位密度の分散も軽水の場合に比べて大幅に減少した。

【0160】(実施例7) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、金属酸化膜の熱処理を行った。

【0161】まず、シリコン基板11の一方向の表面に設けたTiAlNパリア層の上に熱力学的に安定なSrTiO₃/SrRuO₃構造の金属酸化膜キャパシタを形成した。

【0162】次に、このシリコン基板11を処理室3内の設置台10上に設置した。さらに、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを全圧6.65hPaで導入し、15GHzのマイクロ波を印加して600℃で900分酸化処理を施した。

【0163】この酸化処理では、真空熱処理で発生するような酸化膜がれや膨れなどは観察されなかった。また、X線回折法で測定したBaTiO₃単結晶層のc軸長も、0.414nmと大きな伸びを示した。強誘電特性は、強誘電体厚約30nm、1V印加で60mC

ノ/cm²と良好であった。更に、ヒステリシスの角型比が向上して、より低電圧動作が可能になった。初期インプリントも、自電極で読み、 3.3×10^{-6} Pa 負空熱処理を施した場合に比べてより小さくなった。

【0164】(実施例8) 図12に示す表面処理システムを用いて、以下に示す方法により、フッ素添加シリコン酸化膜の化学的気相堆積 (CVD) 処理を行った。

【0165】まず、自然酸化膜を除去したシリコン基板11を処理室3内の載置台10上に設置した後、処理室3に過酸化水素と水とのモル比が1:3である混合ガスを500 cm³/min、SiF₄ガスを50 cm³/min、SiH₄ガスを20 cm³/minの流量で全圧6.65 hPaとなるように導入し、上部電極に15 GHzと13.56 MHzのマイクロ波を印加するとともに下部電極に350 kHzのRFバイアスを印加して470℃でフッ素添加シリコン酸化膜の成膜を行った。

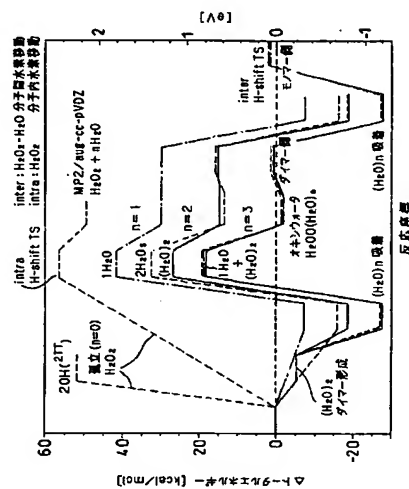
【0166】その後、基板11を取り出し、形成されたフッ素添加シリコン酸化膜の特性を調べた。このフッ素添加シリコン酸化膜は、フッ素濃度が12 at %、屈折率が1.36、比誘電率が3.4である低誘電率フッ素添加シリコン酸化膜であった。また、この基板11を、クリーンルーム内に大気圧下で1週間放置したが、H₂OやSi-OHは量測されない、耐吸湿性の良好な低誘電率フッ素添加シリコン酸化膜が形成された。

【0167】また、電子スピンスピン共鳴法で測定した欠陥密度は、E' センタが 3×10^{-16} /cm³、過酸化ラジカルや非ラジカルホールの中心と帰属されている欠陥が 1×10^{-16} /cm³ であり、従来のプラズマCVD酸化膜より少ないことが分かった。なお、SiF₄ガス等のフッ素を含むガスを導入しなければ、通常のシリコン酸化膜やフッ素添加シリコン酸化膜が形成できる。その他、フッ素添加シリコン酸化膜やシリコン酸化膜の形成に用いるTEOS (Si (OC₂H₅)₄) やそのフッ化ガス (SiF₄ (OC₂H₅)₄) (n=1~3)、フッ化シリランガスSiF_nH_{4-n} (n=1~3) 等を用いても良い。

【0168】

【発明の効果】 以上説明したように、本発明においては、第1の分子と第2の分子とが分子間力により結合してなるクラスターが生成されるため、第1の分子を極めて効率的に反応性の高い状態とすることが可能となる。したがって、本発明によると、十分な速度で表面処理することが可能である。また、本発明においては、第1の分子及び第2の分子として、例えば過酸化水素分子と水分子とを用いることができ、オキシウォーターを用いて被処理体の表面を処理することができる。すなわち、本発明の方法では、環境中に排出しても問題のない化学物質を用いて表面処理することが可能である。さらに、本発明では、被処理体の表面処理は気相で行われる。すなわち、液相で行う場合は異なり、溶媒として大気

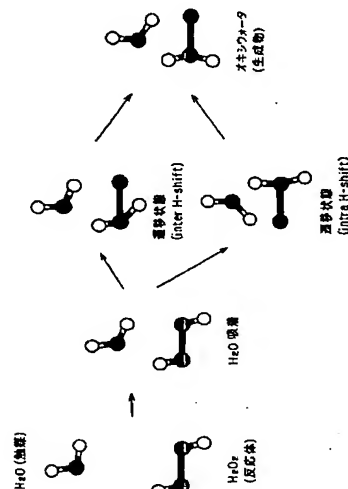
【図1】



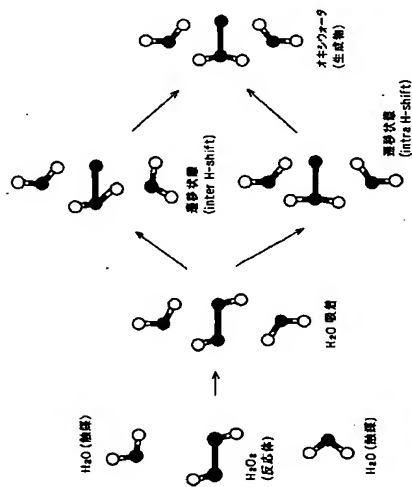
【図2】



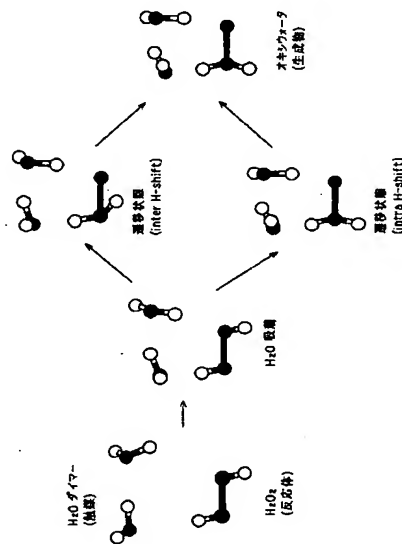
【図3】



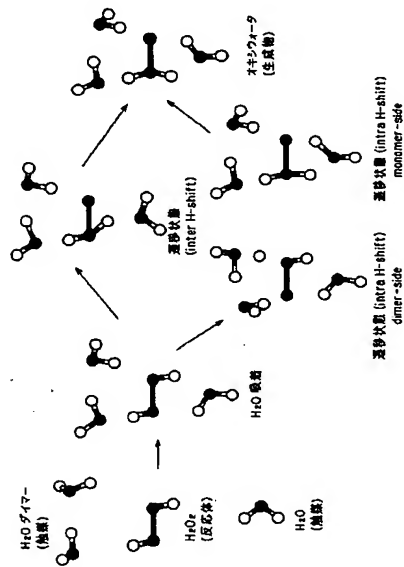
【図4】



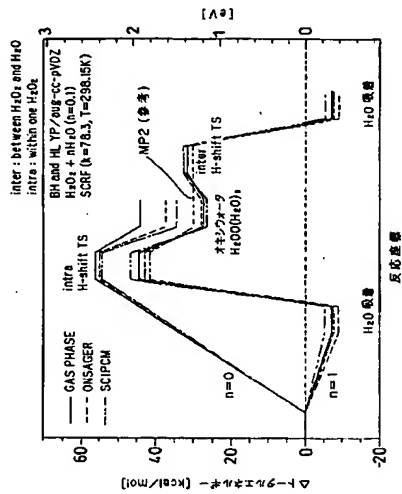
【図5】



【図6】

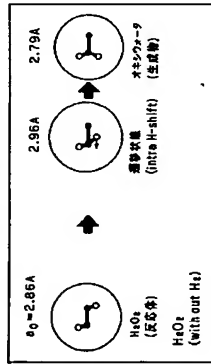


【図7】

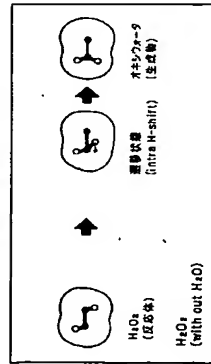


【図8】

SCRIF = ONSAGER
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)

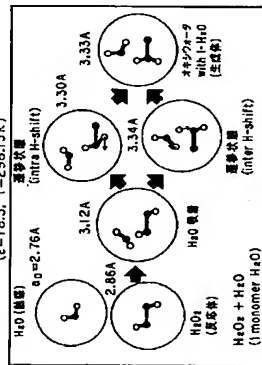


SCRIF = SC(PCM
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)

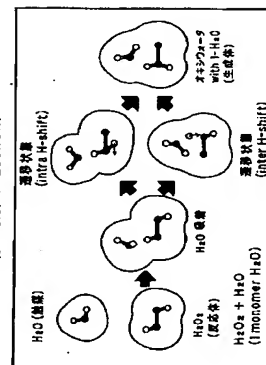


【図9】

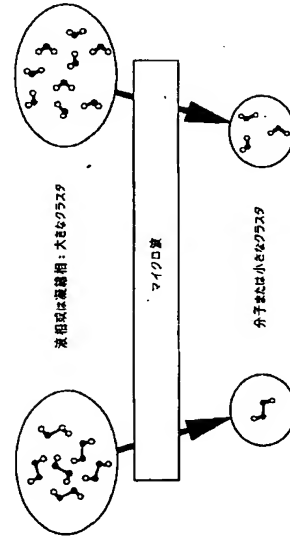
SCRIF = ONSAGER
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)



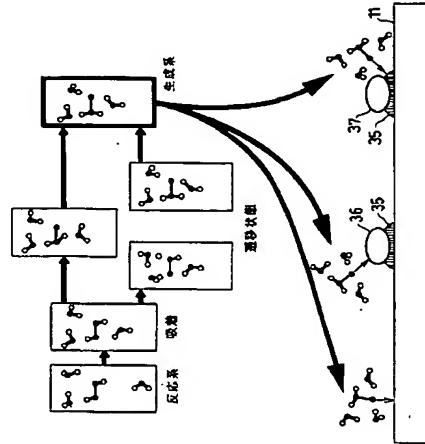
SCRIF = SC(PCM
($\epsilon=76.3$, $T=298.15K$)



【図10】



【図11】



【図12】

